

Eine einfache Synthese von Carbamimidoyl-halogeniden (Haloformamidinen) und von (dazu vinylogen) 2-Cyano-3,3-diaminopropenimidoyl-halogeniden

Walter RIED*, Hans DIETSCHMANN¹, Hanns-Eberhard ERLE²

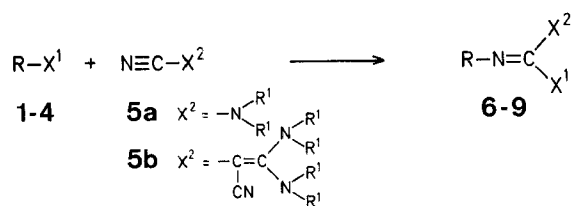
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main,
Laboratorium Niederrad, Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt/Main

Bei der direkten Vereinigung von Säurechloriden und Dialkylcyanamiden erhielten Brederick und Richter³ als 1:2 Addukte Diazapyrylium-salze, die teilweise nach der Umsetzung mit Ammoniak als 4,6-Bis[dialkylamino]-2-phenyl-1,3,5-triazine charakterisiert wurden. Das besonders reaktionsfähige 4-Nitrobenzoylchlorid dagegen bildete mit Dimethylcyanamid ausschließlich ein 1:1 Addukt, das *N,N*-Dimethyl-*N'*-(4-nitrobenzoyl)-carbamimidoyl-chlorid.

Es zeigte sich im Rahmen unserer Untersuchungen zur Herstellung von Carbamimidoyl-halogeniden („Haloformamidinen“)⁴, daß die Bildung von 1:1 Addukten aus einer „Halogen-Komponente“ und einer „Nitril-Komponente“ durchaus zu verallgemeinern ist. Bei der Umsetzung von Acyl-halogeniden (1), vinylogen Acyl-halogeniden (2), Sulfen- und Sulfinsäure-halogeniden (3 bzw. 4) mit elektro-

0039-7881/80/0832-0619 \$ 03.00

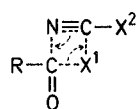
© 1980 Georg Thieme Verlag · Stuttgart · New York



nen-ziehendem Rest (R) mit Dialkylcyanamiden (**5a**) bzw. 3,3-Diamino-2-iminopropennitrilen (**5b**, vinyloge Dialkylcyanamide) entstehen in durchweg guten Ausbeuten stabile Carbamimidoyl-halogenide (**6, 7a-l, 8, 9**) bzw. 2-Cyano-3,3-diaminopropenimidoyl-halogenide (**7m, n, o**).

	R	X ¹	X ²		R	X ¹	X ²
1,6a		Cl	-N-pyrrolidyl	2,7a		Cl	-N-morpholyl
b		Cl	-N-piperidyl	b		Cl	-N-(C6H9-n)
c		Cl	-N-heptyl	c		Cl	-N-(C3H7-i)
d		Cl	-N-pyrrolidyl	d		Cl	-N-(C3H7-i)
e		Cl	-N-morpholyl	e		Cl	-N-cyclopropyl
f		Cl	-N-pyrrolidyl	f		Cl	-N-piperidyl
g		Cl	-N-morpholyl	g		Br	-N-pyrrolidyl
h		Cl	-N-heptyl	h		J	-N-pyrrolidyl
i		Cl	-N-pyrrolidyl	i		Br	-N-heptyl
j		Cl	-N-morpholyl	j		Cl	-N-cyclopropyl
k		Cl	-N-heptyl	k		Cl	-N-pyrrolidyl
l		Cl	-N-pyrrolidyl	l		Cl	-N-morpholyl
m		Cl	-N-pyrrolidyl	m		Cl	-N-(2-cyano-3,3-diaminoprop-1-en-1-yl)
n		Cl	-N-pyrrolidyl	n		Cl	-N-(2-cyano-3,3-diaminoprop-1-en-1-yl)
o		Cl	-N-(2-cyano-3,3-diaminoprop-1-en-1-yl)	o		Cl	-N-(2-cyano-3,3-diaminoprop-1-en-1-yl)
3,8a		Cl	-N-pyrrolidyl	4,9a		Cl	-N-pyrrolidyl
b		Cl	-N-morpholyl	b		Cl	-N-morpholyl
c		Cl	-N-pyrrolidyl	c		Cl	-N-pyrrolidyl
d		Cl	-N-pyrrolidyl	d		Cl	-N-morpholyl
e		Cl	-N-pyrrolidyl				
f		Cl	-N-morpholyl				
g		Cl	-N-heptyl				
h		Cl	-N-(2-methyl-2-propyl)				

Die Edukte setzen sich in deutlich exothermer Reaktion zu 6-9 um. Bemerkenswert ist, daß die Umsetzung bevorzugt in Abwesenheit eines Lösungsmittels abläuft. Wir gehen davon aus, daß sich intermediär ein cyclischer Übergangszustand ausbildet, z. B.



dessen Entstehung durch eine Edukt/Solvens-Wechselwirkung erschwert wird.

Zur Festlegung der Struktur wurden I.R., ¹H-N.M.R., ¹³C-N.M.R.- und massen-spektrometrische Daten herangezogen. Die überraschende Stabilität der hergestellten Ver-

bindungen 6-9 läßt sich durch eine weitgehende Bindungsdelokalisierung im Amidin-System erklären. Die C—N-Bindungen sind nahezu gleich lang, wie eine Röntgen-Strukturuntersuchung⁵ an 7k ergibt.

Die Carbamidimidoyl-halogenide (bzw. Propenimidoyl-halogenide) 6-9 sind kristalline Verbindungen. Sie reagieren im Gegensatz zu den meisten bisher bekannten Vertretern dieser Verbindungsklasse nahezu neutral und sind ungewöhnlich hydrolyse-beständig.

Carbamidimidoyl-halogenide (6, 7a-l, 8, 9) bzw. 2-Cyano-3,3-diaminopropenimidoyl-halogenide (7m, n, o); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das Säure-halogenid (1-4; 10 mmol) wird sorgfältig mit dem Cyanamid (5a; 12 mmol) bzw. dem Dimethylaminomethylenmalodinitril (5b; 12 mmol) gemischt. Unter Wärmeentwicklung entsteht eine homogene Lösung, aus der unter den angegebenen Bedingungen die Produkte 6-9 in der Regel kristallin ausfallen. Die Aufarbeitung erfolgt nach drei verschiedenen Methoden (siehe Tabelle).

Methode A: Es wird zweimal aus Acetonitril umkristallisiert.

Methode B: Das Reaktionsgemisch wird in Chloroform aufgenommen, filtriert und das Produkt durch Zugabe von Diethylether ausgefällt.

Methode C: Das Reaktionsgemisch wird in Chloroform (10 ml) aufgenommen und über eine kurze Säule (~15 g Kieselgel, Woelm 63-200) filtriert. Anschließend wird aus Chloroform/Diethylether (1:1), aus Acetonitril oder aus Ethyl-acetat umkristallisiert.

Wir danken der Firma DEGUSSA für Chemikalienspenden; H. E. Erle dankt der Hermann-Schlosser-Stiftung für ein Stipendium.

Eingang: 28. Dezember 1979

Tabelle. Herstellung und Eigenschaften der Verbindungen 6-9

Pro-Reaktions- dukt bedingungen [h], [°C]	Aufar- beitung [h]	Aus- beute [%]	F [°C]	Bruttoformel ^a (Mol.-Gew.)
6a	1, 70°	A	96	140° C ₁₂ H ₁₂ ClN ₃ O ₃ (281.7)
6b	3, 70°	A	82	137° C ₁₂ H ₁₂ ClN ₃ O ₄ (297.7)
6c	5, 70°	B	72	92° C ₁₃ H ₁₄ ClN ₃ O ₃ (295.7)
6d	2, 70°	A	76	96° C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O (271.2)
6e	16, 25°			
6e	18, 70°	A	67	99° C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O (287.2)
6f	16, 60°	B	85	137° C ₁₄ H ₁₄ ClN ₃ O ₃ (307.7)
6g	18, 60°	B	61	165° C ₁₄ H ₁₄ ClN ₃ O ₄ (323.7)
6h	18, 60°	A	57	190° C ₁₅ H ₁₆ ClN ₃ O ₃ (321.7)
6i	0.5, 0°	B	76	107° C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ OS (303.2)
6j	0.5, 70°	B	75	132° C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ S (319.2)
6k	16, 25°			
6k	17, 25°	B	71	93° C ₁₃ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ OS (317.2)
6l	17, 60°	A	92	174° C ₂₄ H ₂₄ Cl ₂ N ₄ O ₂ S ₂ (535.5)
6m	17, 60°	A	44	182° C ₁₈ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O ₂ (395.4)
6n	17, 60°	A	18	168° C ₂₄ H ₂₇ Cl ₃ N ₆ O ₃ (553.9)
7a	3, 80°	B	83	141° C ₁₅ H ₁₃ ClN ₂ O ₃ (304.7)
7b	15, 75°	B	71	134° C ₁₉ H ₂₃ ClN ₂ O ₂ (346.8)
7c	18, 60°	B	72	122° C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ (318.8)
7d	5, 0°	B	44	154° C ₁₃ H ₉ ClN ₂ O ₂ (260.7)
7e	48, 25°			
7e	16, 50°	B	68	171° C ₁₄ H ₁₁ ClN ₂ O ₂ (274.7)
7f	14, 75°	B	94	151° C ₁₅ H ₁₃ ClN ₂ O ₂ (274.7)
7g	15, 75°	B	66	161° C ₁₅ H ₁₃ BrN ₂ O ₂ (333.2)
7h	20, 60°	B	35	149° C ₁₅ H ₁₃ JN ₂ O ₂ (380.2)
7i	17, 75°	B	54	162° C ₁₆ H ₁₅ BrN ₂ O ₂ (347.2)
7j	2, 0°	C	68	92° C ₈ H ₆ Cl ₂ N ₂ O ₂ (235.0)
7k	3, 25°	C	96	95° C ₉ H ₈ Cl ₂ N ₂ O ₂ (247.1)
7l	3, 50°	C	87	120° C ₉ H ₈ Cl ₂ N ₂ O ₃ (263.1)
7m	2, 50°	C	38	180° C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ N ₄ O ₂ (339.2)
7n	8, 40°	C	43	180° C ₁₆ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O ₂ (367.2)
7o	3, 80°	C	32	191° C ₁₆ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O ₄ (399.2)
8a	1, 45°	B	89	104° C ₁₁ H ₁₂ ClN ₃ O ₂ S (285.7)
8b	2, 45°	B	78	98° C ₁₁ H ₁₂ ClN ₃ O ₃ S (301.7)
8c	0.5, 45°	B	91	158° C ₁₁ H ₁₁ ClN ₄ O ₄ S (330.7)
8d	1, 45°	B	75	113° C ₁₂ H ₁₄ ClN ₃ O ₂ S (299.8)
8e	2, 25°	B	83	117° C ₇ H ₈ Cl ₃ N ₅ S (300.6)
8f	2, 25°	B	77	126° C ₇ H ₈ Cl ₃ N ₅ OS (316.6)
8g	2, 25°	B	61	85° C ₈ H ₁₀ Cl ₃ N ₅ S (314.6)
8h	2, 25°	B	86	112° C ₅ H ₆ Cl ₃ N ₅ S (274.6)
9a	0.5, 60°	B	62	112° C ₁₁ H ₁₂ ClN ₃ O ₃ S (301.7)
9b	0.5, 60°	B	55	119° C ₁₁ H ₁₂ ClN ₃ O ₄ S (317.7)
9c	18, 25°	A	73	134° C ₁₁ H ₁₂ ClN ₃ O ₃ S (301.7)
9d	0.5, 60°	B	66	144° C ₁₁ H ₁₂ ClN ₃ O ₄ S (317.7)

^a Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten innerhalb der folgenden Fehlergrenzen überein: C, ±0.32, H, ±0.23, N, ±0.23.